

明細書

ポリパラキシリレンおよびその誘導体膜の熱安定性向上方法ならびにポリパラキシリレン誘導体

5

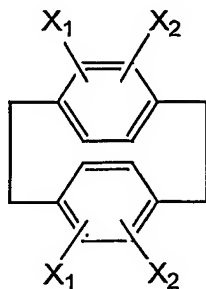
技術分野

本発明は、(2. 2) -パラシクロファン化合物より化学蒸着法により形成されるポリパラキシリレン誘導体の耐熱性の向上に関するものである。

10 背景技術

下記一般式2で表される(2. 2) -パラシクロファン化合物は、その構造の特徴により、下記反応式Iに示すように、600～700℃に加熱すると容易に分解し、キシリレンラジカルとなり、これは物体の表面で重合し、ポリパラキシリレンよりなるコーティング膜を形成する。

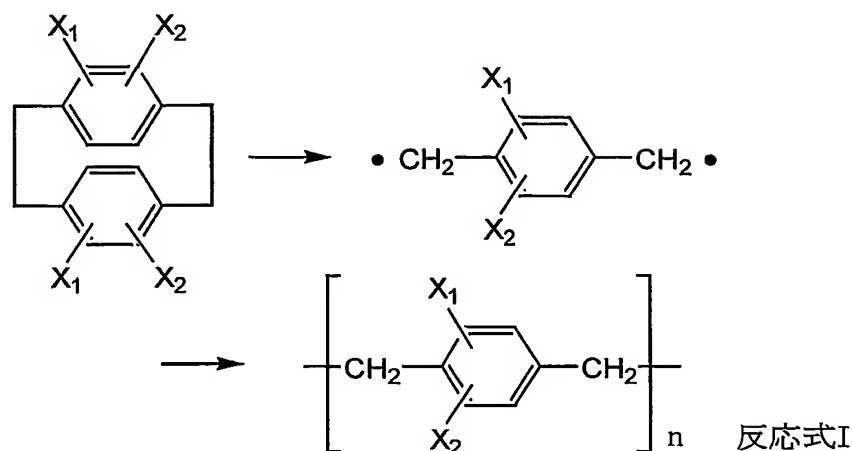
15 このコーティング方法によれば、あらゆる形状の被着体にコンフォーマルなコーティングが可能である。また、この方法で形成された膜はガスバリア性、絶縁性あるいは耐薬品性に優れているため、電子部品、宇宙・航空機部品あるいは医療器具のコーティングに広く用いられている。



一般式2

20

(式2中、X1、X2は水素、低級アルキル、またはハロゲンを表し、X1、X2は同一でも異なってもよい。)



5

現在、膜原料として工業的に使用されている(2,2)‐パラシクロファン化合物は、(2,2)‐パラシクロファン(一般式2においてX₁、X₂=水素)、ジクロロー(2,2)‐パラシクロファン(一般式2において、X₁=水素、X₂=塩素)およびテトラクロロー(2,2)‐パラシクロファン(一般式2においてX₁、X₂=塩素)である。(2,2)‐パラシクロファンからはポリパラキシリレンが、ジクロロー(2,2)‐パラシクロファンからはポリモノクロロパラキシリレンが、およびテトラクロロー(2,2)‐パラシクロファンからはポリジクロロパラキシリレンが生成する。なお、式中のnは重合度を表す。

これらの原料が使用されている割合は、ポリパラキシリレン膜の物性、およびコーティングの容易さで全体の約90%をジクロロー(2,2)‐パラシクロファンが占めている。

しかし、半導体、電子部品分野では材料に塩素を嫌う傾向が強く、そのため塩素を含まない(2,2)‐パラシクロファンを使ってコーティングする用途も拡

大する傾向にある。また、テトラクロロー（２，２）－パラシクロファンは以下に述べる理由で使用量はごく僅かである。

このコーティング膜は上記したように非常に優れた性能にもかかわらず、その使用に際し、一つの大きな問題点がある。それは、ポリパラキシリレン構造において、ベンゼン核を結びつけている－CH₂－CH₂－構造のメチレン基が、一般的にいて、酸化され易いことに帰因する。また、この酸化は温度上昇により加速される。

したがって、不活性ガスや真空中の酸素のない環境では高温領域で使用可能であるが、酸素の存在する環境では使用に際し、温度的な限界がある。

- 10 ただし、置換基の種類、数によっては耐熱性に差が生じてくる。因みに、置換基を持たないポリパラキシリレン膜の最高使用温度は１００℃、ベンゼン核に１つの塩素置換基を持つポリモノクロロパラキシリレン膜の最高使用温度は１２０℃といわれている。一方、ベンゼン核に２つの塩素置換基を持つポリジクロロパラキシリレン膜の最高使用温度は１４０℃といわれ、かなりの耐熱性を有し、
- 15 ポリパラキシリレン膜では高耐熱性グレードに位置づけられている。

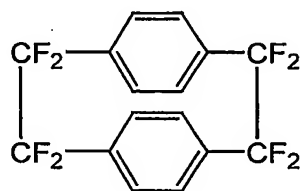
- 事実、この耐熱性に惹かれ、テトラクロロー（２，２）－パラシクロファンをフェライトコアのコーティング材料として使用しようとする試みもあった。だが、このテトラクロロー（２，２）－パラシクロファンの熱分解で生じるビラジカル
- 20 の重合性が強すぎることで、そのベーパーが重いことから拡散がし難く、コーティングチャンバーの入り口付近で重合してしまい、被着体に効率よく、均一なコーティングを行うことが困難であった。このため、現在ではそのような検討もなされていない。これらの材料は、特殊用途に少量使用されているだけである。

- ポリパラキシリレン膜の耐熱性向上の試みは、例えば米国特許第４，１７６，
- 25 ２０９号、米国特許第５，２６７，３９０号、および米国特許第５，２７０，０
- ８２号などに示されるように種々なされており、パラシクロファンに酸化防止剤

を混ぜて、蒸着、成膜を行うこと等が提案されている。

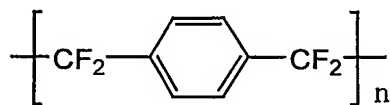
しかし、これらの文献に開示されている技術でも十分な解決策とはなっていない。また、膜特性を損なう恐れもある。

一方、(2, 2) - パラシクロファンの4つのメチレン基の水素全てをフッ素に置き代えた下記式5の構造のオクタフルオロー (2, 2) - パラシクロファンをコーティング材料に用い、



式5

その化学蒸着で作製した下記式6のポリテトラフルオロパラキシリレン膜 (式6) は、優れた耐熱性を有することが以前から知られており、その化合物 (式6) の製造方法について、例えば米国特許第3, 268, 599号、米国特許第3, 274, 267号、米国特許第3, 297, 591号、特開平5-255149号、特開2001-213818および特開2001-226300号などに示されるように、いくつかの検討がなされている。

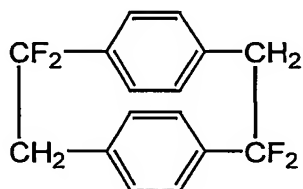


式6

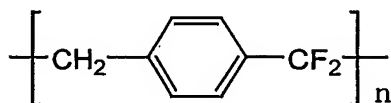
(式中のnは重合度を表す。)

また、本発明者は、(2, 2) - パラシクロファンの4つのメチレン基のうち、

対角線の2つのメチレン基の水素をフッ素に置き換えた下記式7のテトラフルオ
 ロー（2，2）-パラシクロファンをコーティング材料に用い、その化学蒸着で
 作製した下記式8のポリ- α ， α -ジフルオロパラキシリレン膜は優れた耐熱性
 を有することを明らかにした（特開平9-25252号公報及び特開平10-1
 5 95181号公報）。



式7



式8

（式中のnは重合度を表す。）

しかし、上記2つのコーティング材料は、その製造に際しフッ素化工程を必要
 とするため、その製造コストが上昇することは避けられない。また、重合に際し
 ても熱分解で生じたビラジカルの重合速度が非常に遅いため、重合を速めるため
 には被着体を冷却するなどの特別の操作が必要となる。

したがって、低価格の汎用品のコーティングに使用は難しいのが現状である。

発明の開示

ポリパラキシリレンおよびその誘導体膜のさらなる応用範囲拡大のためには、
 その使用温度範囲を拡大することが必要である。しかも、この解決手段がコーテ

ィング容易性を損なうものであってはならない。また、経済性を大きく損なうものであってはならない。

本発明の目的は、蒸着性を損なうことなく、また経済性が問題となることもなく、ポリパラキシリレンおよびその誘導体膜の耐熱性を向上させることができる

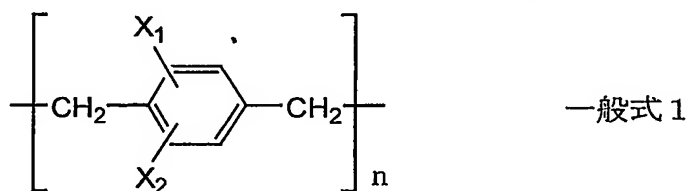
- 5 ポリパラキシリレンおよびその誘導体膜の熱安定性向上方法、ならびに耐熱性の向上したポリパラキシリレン誘導体を提供することである。

本発明者は、特別な蒸着操作を施すことなく、かつコーティング材料の大きなコスト上昇を来すことなく、ポリパラキシリレンおよびその誘導体膜の使用温度範囲を拡大することを目標に検討を行った。

- 10 本発明者は種々の検討の結果、ポリパラキシリレンおよびその誘導体膜の成膜に際し、成膜材料である（2，2）-パラシクロファン化合物にアミノ-（2，2）-パラシクロファン化合物を混入して成膜することで、生成したポリパラキシリレンおよびその誘導体膜の耐熱性が向上することを発見した。

すなわち、上記目的は以下の本発明の構成により達成される。

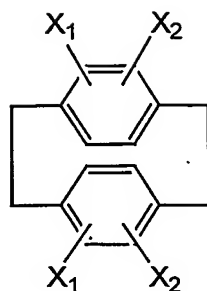
- 15 （1） 下記一般式1で表されるポリパラキシリレンまたはその誘導体膜を化学蒸着法により成膜するに際し、



- 20 （式1中、X1、X2は水素、低級アルキル、またはハロゲンを表し、X1、X2は同一でも異なってもよい。nは重合度を表す。）

その原料として、下記一般式2で表される（2，2）-パラシクロファン化合

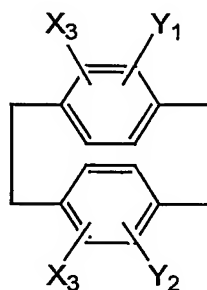
物に、



一般式 2

5 (式 2 中、X1 、 X2 は式 1 と同義である。)

下記一般式 3 で表されるアミノー (2. 2) -パラシクロファン化合物を混入して成膜するポリパラキシリレンおよびその誘導体膜の熱安定性向上方法。



一般式 3

10

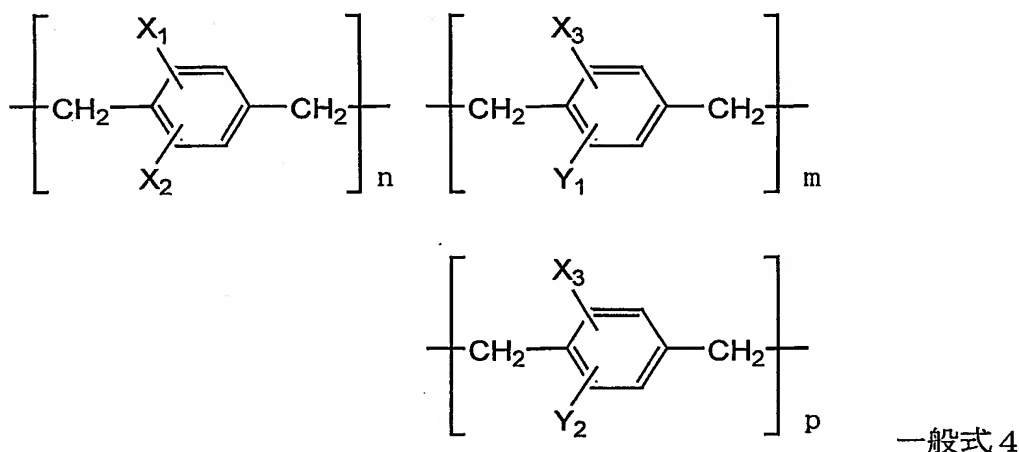
(式 3 中、X3 は水素、または低級アルキル基を表し、Y1 、 Y2 は水素またはアミノ基を表し、Y1 、 Y2 の両方が同時に水素となることはない。)

(2) 前記ポリパラキシリレンまたはその誘導体膜がポリパラキシリレン (一般式 1 において X1 、 X2 = 水素)、モノクロロポリパラキシリレン (一般式 1 において X1 = 水素、X2 = 塩素)、あるいはジクロロポリパラキシリレン (一般式 1 において X1 、 X2 = 塩素) の膜である上記 (1) のポリパラキシリレンおよびその誘導体膜の熱安定性向上方法。

(3) 前記アミノ(2,2)-パラシクロファン化合物がモノアミノ-(2,2)-パラシクロファン(一般式3においてY1=水素、Y2=アミノ基あるいはジアミノ-(2,2)-パラシクロファン(一般式3においてY1、Y2=アミノ基)である上記(1)または(2)のポリパラキシリレンおよびその誘導体

5 膜の熱安定性向上方法。

(4) 下記一般式4で表されるポリパラキシリレン誘導体。



10 (式4中、X1、X2は水素、低級アルキル、またはハロゲンを表し、X1、X2は同一でも異なってもよい。X3は水素、または低級アルキル基を表し、Y1、Y2は水素またはアミノ基を表し、Y1、Y2の両方が同時に水素となることはない。n、m、pは重合度を表す。)

(5) 薄膜を形成している上記(4)のポリパラキシリレン誘導体。

15

図面の簡単な説明

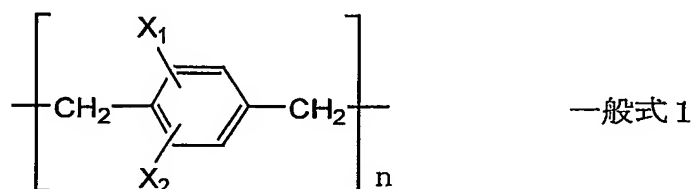
図1は、実施例に示す各材料の、アミノパラシクロファン混合によるT点(熱重量分析における重量変化開始の温度)、D点(示差熱分析における発熱による最初のピークの立ち上がり温度)の向上を示すグラフである。各棒グラフの斜線

部分は（２．２）－パラシクロファン化合物を単独で成膜した場合のＴ点、Ｄ点の温度を示し、白色部分はモノアミノ－（２．２）－パラシクロファンと混合して成膜した場合のＴ点、Ｄ点の向上した温度を示す。

図２は、ジクロロー（２．２）－パラシクロファンの成膜において、モノアミノ－（２．２）－パラシクロファンの混合割合とＴ点、Ｄ点の温度の関係を示すグラフである。

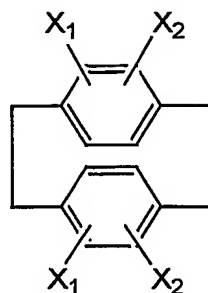
発明を実施するための最良の形態

本発明のポリパラキシリレンおよびその誘導体膜の熱安定性向上方法ないしその熱安定性の向上したポリパラキシリレン誘導体膜の製造方法は、下記一般式１で表されるポリパラキシリレンまたはその誘導体膜を化学蒸着法により成膜しようとする場合において、



（式１中、X１、X２は水素、低級アルキル、またはハロゲンを表し、X１、X２は同一でも異なってもよい。nは重合度を表す。）

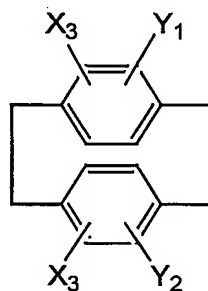
その原料として、下記一般式２で表される（２．２）－パラシクロファン化合物に、



一般式 2

(式 2 中、X1 、 X2 は式 1 と同義である。)

- 5 下記一般式 3 で表されるアミノー（2．2）－パラシクロファン化合物を混入して成膜するものである。



一般式 3

- 10 (式 3 中、X3 は水素、または低級アルキル基を表し、Y1 、 Y2 は水素またはアミノ基を表し、Y1 、 Y2 の両方が同時に水素となることはない。)

このように、（2．2）－パラシクロファン化合物にアミノー（2．2）－パラシクロファン化合物を混入して成膜することにより、製膜された薄膜の熱特性を大幅に向上させることができる。

- 15 耐熱性は熱重量分析、示差熱分析および加熱炉中のポリパラキシリレンおよびその誘導体膜の状態を観測することで評価した。

ポリパラキシリレンおよびその誘導体膜は、熱重量分析に際し、温度上昇させたとき酸化に基づく重量増加をした後、重量減少を示すものと、重量増加の現象

が無く重量減少を示す2種類がある。ポリパラキシリレン膜およびポリモノクロロパラキシリレン膜は前者に属し、ポリジクロロパラキシリレン膜は後者に属する。これらの状態変化は耐熱性の比較の指標とすることができる。

なお、熱重量分析の際、重量変化が生じるときに、ほぼ同時に示差熱分析で発

5 熱が見られる。

ポリパラキシリレンおよびその誘導体膜の耐熱性の比較の指標として、熱重量分析においては、重量変化開始の温度（以下T点とする）、および示差熱分析においては発熱による最初のピークの立ち上がり温度（以下D点とする）および加熱炉で加熱したときの膜の状態の比較を採用した。本発明では、これらの評価項目において、何れも顕著な効果を表し、また上記材料の何れにおいても効果があることが確認された。

上記一般式1について説明すると、式1中、X1、X2は水素、低級アルキル、またはハロゲンのいずれかを表し、X1、X2は同一でも異なってもよい。

15 このような一般式1で表されるポリパラキシリレンまたはその誘導体膜は、ポリパラキシリレン（一般式1においてX1、X2＝水素）、モノクロロポリパラキシリレン（一般式1においてX1＝水素、X2＝塩素）、あるいはジクロロポリパラキシリレン（一般式1においてX1、X2＝塩素）等の膜が好ましい。

原料として用いられるのは、上記一般式2で表される（2.2）-パラシクロファン化合物である。この式2において、X1、X2は式1と同義である。

20 熱安定性向上に用いるアミノー（2.2）-パラシクロファン化合物は、上記一般式3で表されるものであり、式3中、X3は水素、または低級アルキル基を表し、Y1、Y2は水素またはアミノ基を表し、Y1、Y2の両方が同時に水素となることはない。

25 このようなアミノー（2.2）-パラシクロファン化合物としては、モノアミノー（2.2）-パラシクロファン（一般式3においてY1＝水素、Y2＝アミ

ノ基)、一およびジアミノー(2, 2)ーパラシクロファン(一般式3においてY1、Y2 = アミノ基)が代表的なものである。

アミノー(2, 2)ーパラシクロファン化合物を混合する場合の量は、少なくとも効果はあるもののその度合いは小さい。一方、多ければ多いほど効果が大きいというものではなく、ある点で限界に達する。また、アミノー(2, 2)ーパラシクロファン化合物だけでは、それから得られた膜は優れた耐熱性を示さない。一般に使用する量は、モノアミノパラシクロファンの場合には原料に対して質量比で0.5~20%、好ましくは1~10%である。なお、アミノー(2, 2)ーパラシクロファン化合物の使用量が少ないほど経済的である。

10 混合方法は、粉末状態で単に両者を混合するだけでよいが、できるだけ均一な状態とすることが望ましい。

成膜条件は、それぞれの膜原料単独の場合と同じ蒸着プログラムを用いて行うことができる。なぜ、アミノー(2, 2)ーパラシクロファン化合物がパラキシリレンその誘導体膜の耐熱性向上に効果があるのか、その理由やメカニズムは現時点では明らかでない。

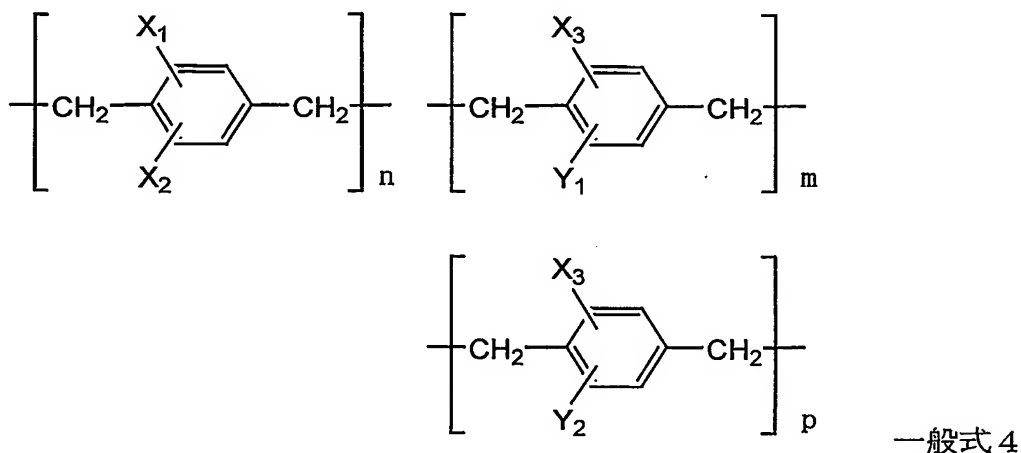
ここで、使用するモノアミノー(2, 2)ーパラシクロファンあるいはジアミノー(2, 2)ーパラシクロファンの製法についてはいくつかの文献が見られるが、モノアミノー(2, 2)ーパラシクロファンに関しては、本発明者は(2, 2)ーパラシクロファンをメチレン溶媒中で、メタンスルホン酸と発煙硝酸の混酸でニトロ化し、得られたモノニトロー(2, 2)ーパラシクロファンを鉄-塩酸を使用し、還元する方法が収率的にも、操作的にも優れた方法であることを発見した。ジアミノー(2, 2)ーパラシクロファンも同様の方法で製造することができる。

本発明品を用いるコーティング方法によればあらゆる形状の被着体にコンフォーマルなコーティングが可能である。また、この方法で形成された膜はガスバリ

ア一性、絶縁性、耐薬品性に優れているため、電子部品、宇宙・航空機器部品、あるいは医療器具のコーティングに広く用いることができる。

このようにして製造されたポリパラキシリレン誘導体は、下記一般式 4 で表される。

5



上記式 4 中、X1、X2 は水素、低級アルキル、またはハロゲンを表し、X1、X2 は同一でも異なってもよい。X3 は水素、または低級アルキル基を表し、Y1、Y2 は水素またはアミノ基を表し、Y1、Y2 の両方が同時に水素となることはない。また、n、m、p はそれぞれのユニットの重合度を示す。各ユニットは、それぞれ X1、X2 および Y1、Y2 で表される置換基は、それぞれ異なってもよいし、それぞれのユニットにおいて異なるものが複数存在していてもよい。

10

15 得られたポリパラキシリレン誘導体は、共重合体、通常、ランダム共重合体に分類されるものであり、薄膜を形成している。薄膜の膜厚としては、通常 0.1 ~ 20 μm、特に 0.5 ~ 10 μm 程度である。

実施例

以下に、参考例とともに実施例を示し、本発明の方法により形成された膜の耐熱性試験の結果を示す。本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の参考例および実施例における「%」および「部」は、特にことわらない限り、「質量」によるものである。

5 参考例 1 (モノアミノー (2. 2) -パラシクロファンの合成)

(2. 2) -パラシクロファン 8 g を 200 ml の塩化メチレンに懸濁した。この溶液に、メタンスルホン酸 8 g と発煙硝酸 ($d = 1.52$) 5 g から成る混酸を、反応液を 5°C 以下に保ちながら滴下した。滴下終了後 30 分撹拌したのち、水 200 ml を加えた。水層を分離後、塩化メチレン層をスチーム蒸留し、塩化メチレンを留去した。

析出している反応物をトルエンに溶解し、そのトルエン溶液を 5% 苛性ソーダ水溶液 50 ml で 3 回洗浄した。その後、洗浄液が中性になるまで水洗した。以上の操作により、モノニトロー (2. 2) -パラシクロファンのトルエン溶液を得た。

15 トルエン溶液を 40 g まで濃縮し、これに還元鉄 6 g、エタノール 48 ml および水 12 ml を加えて加熱、還流した。加熱、還流しながら、濃塩酸 6 ml、エタノール 12 ml および水 12 ml からなる溶液を滴下した。ガスクロマトグラフィー分析でニトロ体がアミノ体の 1% 以下になった時点で反応を終了した。

20 反応液に、水 200 ml を加え、ろ過し、不溶物を除去した。トルエン層と水層を分離した。トルエン溶液から希塩酸でアミノー (2. 2) -パラシクロファンを抽出した。苛性ソーダ水溶液で中和し、アミノー (2. 2) -パラシクロファンを沈殿させた。沈殿をろ過、水洗、乾燥して、粗アミノー (2. 2) -パラシクロファン 4.6 g を得た。

25 粗結晶 4.6 g を昇華し、昇華物をメタノールと共に加熱、還流した。さらに、

メタノール溶液を濃縮し、濃縮液を冷凍庫中で冷却した。その後、ろ過、乾燥してアミノー（2. 2）-パラシクロファン 4. 1 gを得た。

参考例2（ジアミノー（2. 2）-パラシクロファンの合成）

ジニトロー（2. 2）-パラシクロファンの合成

- 5 （2. 2）-パラシクロファン 48 gを200 mlの塩化メチレンに懸濁した。この溶液にメタンスルホン酸 104 gと発煙硝酸（ $d=1.50$ ） 65 gからなる混酸を、反応液を5℃以下に保ちながら滴下した。滴下終了後、そのまま翌朝まで攪拌した（約16時間）。反応液に水 300 mlを加え、さらに苛性ソーダ水溶液を加えて中和した。水層を分離後、塩化メチレン層をスチーム
- 10 蒸留し、塩化メチレンを留去した。

析出している反応物をトルエンに溶解し、さらに苛性ソーダ水溶液で洗浄した。水洗後、トルエン溶液が33 gとなるまで濃縮した。濃縮液を冷凍庫で冷却し、ろ過、メタノールで洗浄してジニトロー（2. 2）-パラシクロファン 7. 4 gを、さらに濾液より1. 6 g回収し、計9 gを得た。

15 ジアミノー（2. 2）-パラシクロファンの合成

- 上記のようにして得た、ジニトロー（2. 2）-パラシクロファン 16. 9 g、トルエン 100 g、還元鉄 30 g、エタノール 210 g、水 52 mlからなる溶液を加熱、還流した。加熱、還流しながら、濃塩酸 30 ml、エタノール 60 ml、および水 60 mlからなる溶液を滴下した。ガスクロマトグラフィー分析でニトロ体がアミノ体の1%以下になった時点で反応を終了した。
- 20

反応液をろ過し、不溶物を除去した。この濾液に水 300 mlを加え、攪拌した。水層を分離後、トルエン溶液を 39 gまで濃縮し、冷凍庫で冷却した。

- ろ過、メタノール洗浄、乾燥し、7. 2 gを、更に濾液から2. 4 g回収し、計9. 6 gのジアミノー（2. 2）-パラシクロファンを得た。さらにこれを
- 25 昇華・精製し、7. 5 g精製ジアミノー（2. 2）-パラシクロファンを得た。

〔実施例 1〕

(2. 2) -パラシクロファン 95 部と、モノアミノー (2. 2) -パラシクロファン 5 部を混合した試料を作った。この試料を用い (2. 2) -パラシクロファンの蒸着に用いる通常の蒸着プログラムで成膜した。

- 5 耐熱性は熱重量分析、示差熱分析および加熱炉中のポリパラキシリレンおよびその誘導体膜の状態を観測することで評価した。

ポリパラキシリレン膜の耐熱性の比較の指標として、熱重量分析においては、重量変化開始の温度 (以下 T 点とする)、および示差熱分析においては発熱による最初のピークの立ち上がり温度 (以下 D 点とする) および加熱炉で加熱したとき
10 きの膜の状態の比較を採用した。

この膜の熱分析における T 点は 282.7℃、D 点は 282.7℃だった。

〔実施例 2〕

- ジクロロー (2. 2) -パラシクロファン 99 部とモノアミノー (2. 2) -パラシクロファン 1 部を混合した試料を作った。この試料を用いジクロロー
15 (2. 2) -パラシクロファンの蒸着に用いる通常の蒸着プログラムで成膜した。この膜の熱分析における T 点は 265.3℃、D 点は 267.3℃であった。

〔実施例 3〕

- ジクロロー (2. 2) -パラシクロファン 95 部とモノアミノー (2. 2) -パラシクロファン 5 部を混合した試料を作った。この試料を用い、実施例 2
20 と同様に成膜した。この膜の熱分析における T 点は 292.9℃、D 点は 291.1℃であった。また、この膜を電気炉中で 200℃に加熱し、そのときの状態をアミノー (2. 2) -パラシクロファン化合物を混合しない場合の膜と比較したところ、耐熱性向上が認められた。比較を表 2 に示す。

〔実施例 4〕

- 25 ジクロロー (2. 2) -パラシクロファン 90 部とモノアミノー (2. 2)

ーパラシクロファン 10部を混合した試料を作った。この試料を用い、実施例2と同様に成膜した。この膜の熱分析におけるT点は296.4℃、D点は295.4℃であった。

〔実施例5〕

- 5 テトラクロロー（2.2）ーパラシクロファン 95部とモノアミノー（2.2）ーパラシクロファン 5部を混合した試料を作った。この試料を用い、テトラクロロー（2.2）ーパラシクロファンの蒸着に用いる通常の蒸着プログラムで、シリコン・ウエハー上に成膜した。この膜の熱分析におけるT点は330.6℃、D点は320.4℃であった。

10 〔実施例6〕

ジクロロー（2.2）ーパラシクロファン 97.5部とジアミノー（2.2）ーパラシクロファン 2.5部を混合した試料を作った。この試料を用い、実施例2と同様に成膜した。この膜の熱分析におけるT点は291.1℃、D点は288.9℃であった。

15 〔比較例1〕

（2.2）ーパラシクロファンを通常の蒸着プログラムで成膜した。その膜の熱分析によるT点は206.5℃、D点は205.4℃であった。

〔比較例2〕

- 20 ジクロロー（2.2）ーパラシクロファンを通常の蒸着プログラムで成膜した。この膜の熱分析によるT点は、232.3℃、D点は232.3℃であった。

〔比較例3〕

テトラクロロー（2.2）ーパラシクロファンを通常のプログラムで成膜した。この膜の熱分析におけるT点は294.8℃、D点は295.8℃であった。

本発明の実施例によって示された結果を以下の表および図にまとめた。

- 25 表1、図1：T点、D点に対する5%混合の効果

表 2 : 加熱炉での状態観察で現れた 5 % 混合の効果

図 2 : 混合割合 (%) と T 点、D 点の関係

(ジクロロ- (2. 2) -パラシクロファンの場合)

5

表 1

原料	指標	測定値(°C)	向上温度(°C)	実施例No.
(2. 2)-パラシクロファン	T	282. 7	76. 2	1
	D	282. 7	77. 3	
ジクロロ-(2. 2)-パラシクロファン	T	292. 9	60. 6	3
	D	291. 1	58. 8	
テトラクロロ-(2. 2)-パラシクロファン	T	330. 6	35. 8	5
	D	320. 4	24. 6	

表 2

原料	加熱時間	状態	注
(2. 2)-パラシクロファン	10分	柔軟性、引っ張り強度喪失。 軽く擦るとボロボロとなる。	比較例1
ジクロロ-(2. 2)-パラシクロファン	20分	柔軟性、引っ張り強度喪失。 軽く擦るとボロボロとなる。	比較例2
テトラクロロ-(2. 2)-パラシクロファン	5時間	引っ張り強度はある程度保持しているが、柔軟性なく折ると切れる。 擦ってもボロボロとなる現象はない。	比較例3
ジクロロ-(2. 2)-パラシクロファン +5%モノアミノ-(2. 2)-パラシクロファン	5時間	柔軟性、引っ張り強度保持。 擦ってもボロボロとなる現象はない。	実施例3

これらの結果から、アミノ- (2. 2) -パラシクロファン化合物の混合が、
10 パラキシリレンおよびその誘導体膜の耐熱性向上に及ぼす効果が明らかである。

例えば、ジクロロー（２．２）－パラシクロファンに５％程度のモノアミノ－（２．２）－パラシクロファンを混合して蒸着することで、得られた膜のＴ点、Ｄ点はポリパラキシリレン系膜の中では耐熱性グレードとして評価されているテトラクロロパラキシリレン膜とほぼ等しい値となり、また、電気炉の加熱試験では前者の膜は後者の膜よりはるかに耐熱性が見られた。また、テトラクロロー（２．２）－パラシクロファンに混合することで、その膜の耐熱性を更に高めることができる。

また、蒸着プログラムも何ら変更を必要とせず、従来のプログラムをそのまま適用することができる。このため、工程や、設備の変更をしないで済む。さらに、アミノ－（２．２）－パラシクロファン化合物の使用量が少ないため、経済性が問題となることもない。

発明の効果

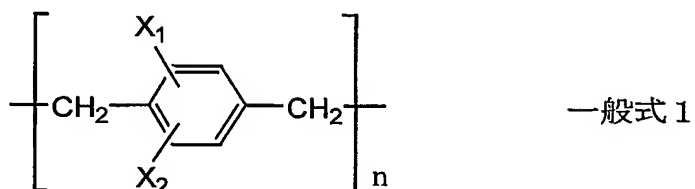
以上のように本発明によれば、蒸着性や経済性を損なうことない、ポリパラキシリレンおよびその誘導体膜の耐熱性向上方法と、耐熱性が向上したポリパラキシリレン誘導体膜を提供できる。

例えば、ジクロロー（２．２）－パラシクロファンに５％（質量百分率）程度のモノアミノ－（２．２）－パラシクロファンを混合してジクロロー（２．２）－パラシクロファンの通常の蒸着プログラムで蒸着することで、得られた膜のＴ点、Ｄ点はポリパラキシリレン系膜の中では耐熱性グレードとして評価されているテトラクロロパラキシリレン膜とほぼ等しい値となり、また、電気炉の加熱試験では前者の膜は後者の膜よりはるかに耐熱性が見られる。また、（２．２）－パラシクロファンやテトラクロロー（２．２）－パラシクロファンにモノアミノ－（２．２）－パラシクロファンを混合し蒸着することで、その膜の耐熱性を高めることもできる。

請求の範囲

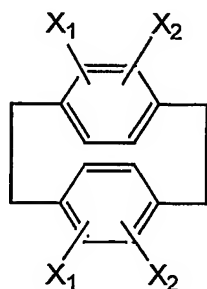
1. 下記一般式 1 で表されるポリパラキシリレンまたはその誘導体膜を化学蒸着法により成膜するに際し、

5



(式 1 中、X1、X2 は水素、低級アルキル、またはハロゲンを表し、X1、X2 は同一でも異なってもよい。n は重合度を表す。)

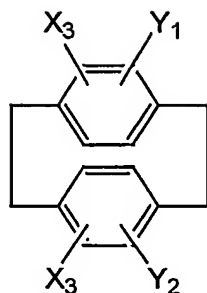
10 その原料として、下記一般式 2 で表される (2, 2) - パラシクロファン化合物に、



一般式 2

15 (式 2 中、X1、X2 は式 1 と同義である。)

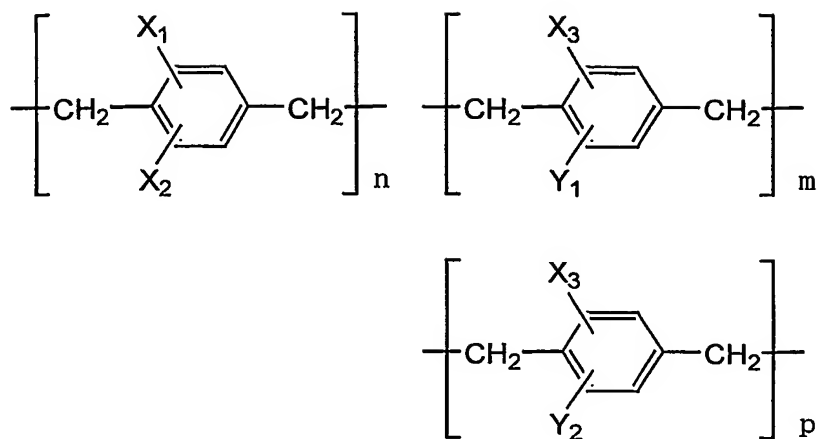
下記一般式 3 で表されるアミノ (2, 2) - パラシクロファン化合物を混入して成膜するポリパラキシリレンおよびその誘導体膜の熱安定性向上方法。



一般式 3

(式 3 中、X3 は水素、または低級アルキル基を表し、Y1、Y2 は水素またはアミノ基を表し、Y1、Y2 の両方が同時に水素となることはない。)

- 5 2. 前記ポリパラキシリレンおよびその誘導体膜がポリパラキシリレン (一般式 1 において X1、X2 = 水素)、モノクロロポリパラキシリレン (一般式 1 において X1 = 水素、X2 = 塩素)、あるいはジクロロポリパラキシリレン (一般式 1 において X1、X2 = 塩素) の膜である請求の範囲第 1 項のポリパラキシリレンおよびその誘導体膜の熱安定性向上方法。
- 10 3. 前記アミノー (2. 2) -パラシクロファン化合物がモノアミノー (2. 2) -パラシクロファン (一般式 3 において Y1 = 水素、Y2 = アミノ基あるいはジアミノー (2. 2) -パラシクロファン (一般式 3 において Y1、Y2 = アミノ基) である請求の範囲第 1 項または第 2 項のポリパラキシリレンおよびその誘導体膜の熱安定性向上方法。
- 15 4. 下記一般式 4 で表されるポリパラキシリレン誘導体。



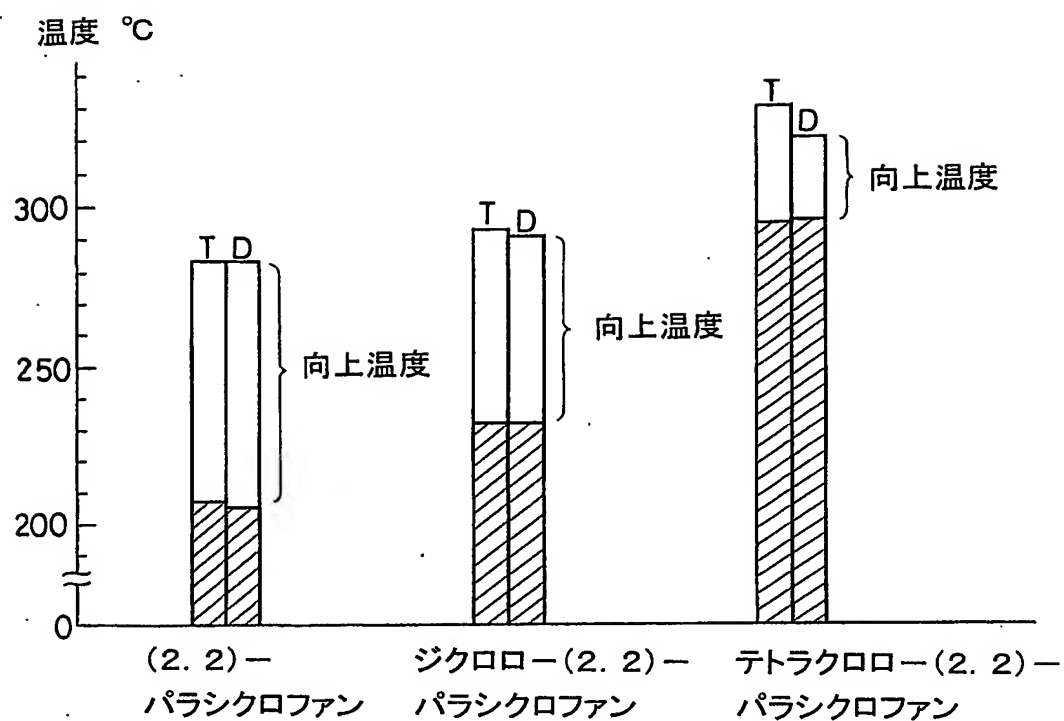
一般式 4

(式 4 中、X1、X2 は水素、低級アルキル、またはハロゲンを表し、X1、X2 は同一でも異なってもよい。X3 は水素、または低級アルキル基を表し、
 5 Y1、Y2 は水素またはアミノ基を表し、Y1、Y2 の両方が同時に水素となることはない。n、m、p は重合度を表す。)

5. 薄膜を形成している請求の範囲第 4 項のポリパラキシリレン誘導体。

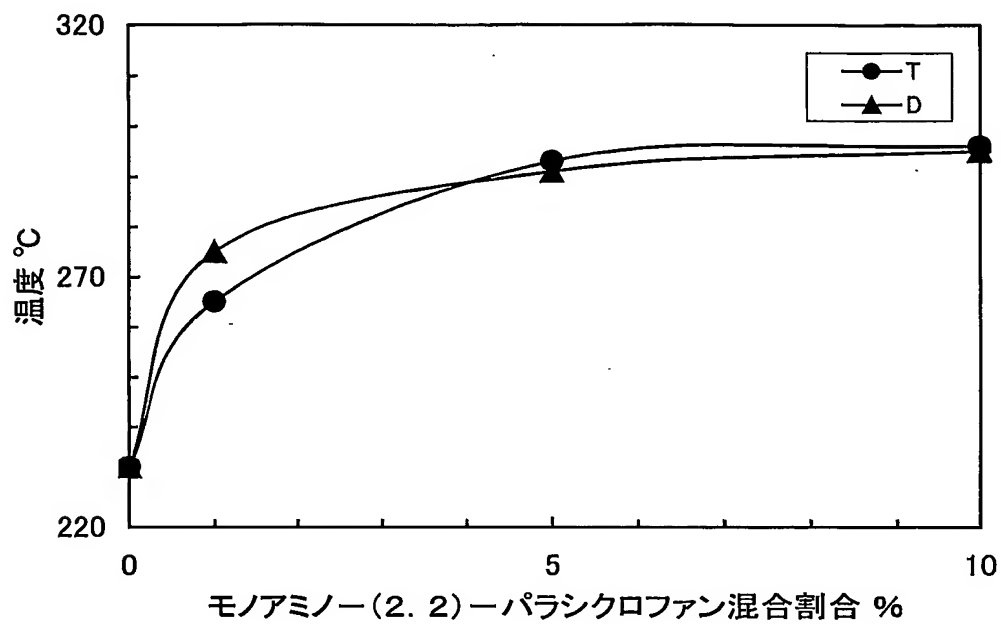
1/2

図1



2/2

図2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16371

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G61/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G61/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5466947 A (Bio-Rad Laboratories, Inc.), 14 November, 1995 (14.11.95), Claims & JP 8-54500 A Claims & DE 19509438 A1	1-5
Y	JP 2000-216152 A (NEC Corp.), 04 August, 2000 (04.08.00), Claims; Figs. 1 to 4 (Family: none)	1-5
Y	JP 9-281500 A (Chisso Corp.), 31 October, 1997 (31.10.97), Claims (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 March, 2004 (08.03.04)

Date of mailing of the international search report
23 March, 2004 (23.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16371

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-71672 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 18 March, 1997 (18.03.97), Claims; Figs. 1 to 3 (Family: none)	1-5
Y	JP 6-145657 A (Ricoh Co., Ltd.), 27 May, 1994 (27.05.94), Claims (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G61/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G61/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 5466947 A (Bio-Rad Laboratories, Inc.) 1995. 11. 14、特許請求の範囲 & JP 8-54500 A、特許請求の範囲 & DE 19509438 A1	1-5
Y	JP 2000-216152 A (日本電気株式会社) 2000. 08. 04、特許請求の範囲、図1-4 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 9-281500 A (チッソ株式会社)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 03. 2004

国際調査報告の発送日

23. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4 J

8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6825

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	1997. 10. 31、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	
Y	JP 9-71672 A (富士電気株式会社) 1997. 03. 18、特許請求の範囲、図1-3 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 6-145657 A (株式会社リコー) 1994. 05. 27、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5